

# 公開特許公報



特許願 (特許法第38条ただし書の規定による特許出願) (ズ)  
昭和48年1月9日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1 発明の名称  
不透明ポリプロピレン延伸フィルムおよびその製造法

2 特許請求の範囲に記載された発明の名称  
発明者  
住 所 滋賀県大津市本郷田町1500番地の1

氏 名 松 波 浩 一 (ほか3名)

特許出願人  
郵便番号 国 際 国 - □ □  
住 所 大阪市北区堂島浜通2丁目8番地  
名 称 (316) 東洋紡績株式会社  
代表者 河 崎 邦 夫

添付書類の目録  
(1) 明 細 書 1 通  
(2) 図 面 1 通  
(3) 特 許 願 書 副 本 1 通

## 明 細 書

1 発明の名称

不透明ポリプロピレン延伸フィルムおよびその製造法

2 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも5%のβ晶アイソタクチックポリプロピレンを含有し、内部に均一に分散された微細な空隙と粗面を有する曇価30%以上の不透明ポリプロピレン延伸フィルム。
- (2) β晶アイソタクチックポリプロピレンを溶融押出ししてβ晶を含有するポリプロピレン未延伸フィルムを得、これを100~140℃の温度範囲で、少なくとも1方向に6倍を越えない範囲で延伸することを特徴とする不透明ポリプロピレン延伸フィルムの製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は内部に均一に分散された微細な空隙と表面に微細な凹凸を有し、描画性、印刷性の優れた不透明ポリプロピレン延伸フィルムおよびその製造法に関する。

① 特開昭 49-98478

④ 公開日 昭49.(1974) 9. 18

② 特願昭 48-5374

② 出願日 昭48.(1973) 1. 9

審査請求 未請求 (全5頁)

1字訂 庁内整理番号

⑤ 日本分類

6949 37

25(G)K4

6681 37

25(S)H0

6692 48

25(I)C117.12

従来から粗面を有するフィルムは、印刷用紙、トレーシングペーパー等として広く利用されている。このようなフィルムを製造する方法として、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ等の粗面化剤をフィルム原料の重合体に混合し、通常の方法で成形する方法、フィルムを粗面材で摺擦して粗面を作る方法、または粗面ロールで押延するエンボス法などがある。これらの方法は所望の粗面を得るために、第2、第3の物質を必要としたり、フィルムの形成と全く別個の工程を必要としたりして粗面の制御が難しい。その上、粗面の形状が鋭角的となつたり、あるいは粗面の山が潰れたりするなど種々の欠点を有する。またフィルム原料の重合体を溶融押出成形するに際し、冷却過程で延伸してフィルムの表面に球晶のクラッキングを生起せしめて粗面化する方法も知られているが、この方法は工程が簡単であるが粗面化度の制御が難しく、しかも得られるフィルムの透明度が高く、そのままでは

1字訂

トレーシングペーパー等に用途が限定され、白度を要求される印刷用紙としては不適当である。

本発明者等は $\beta$ 品を含有するアイソタクチックポリプロピレンフィルムを特定条件下で延伸すると、内部に均一に分散された微細な空隙と粗面を有する不透明なポリプロピレン延伸フィルムが得られ、このフィルムは描画性、印刷性に優れることを見出し本発明に到達した。すなわち本発明は少なくとも5%の $\beta$ 品アイソタクチックポリプロピレンを含有し、内部に均一に分散された微細な空隙と粗面を有する曇価50%以上の不透明ポリプロピレン延伸フィルム、および $\beta$ 品アイソタクチックポリプロピレンを溶融押出しして $\beta$ 品を含有するポリプロピレン未延伸フィルムを得、これを100~<sup>145</sup>の温度範囲で少なくとも1方向に6倍を越えない範囲で延伸することを特徴とする不透明ポリプロピレン延伸フィルムの製造法である。

ることがあるが、このような場合でも再溶融し、100℃前後で徐冷すると $\beta$ 品構造をとる。したがって、100℃前後で溶融状態から徐冷することにより $\beta$ 品構造をとり得る結晶性ポリプロピレンは、実質的に同一の原料として本発明に使用できる。)

$\beta$ 品アイソタクチックポリプロピレンを溶融押出成形して未延伸フィルムを製造する工程において、溶融押出しの条件は任意で、通常の $\alpha$ 品ポリプロピレンからの製膜時の条件を採用してよいが、押出し直後のフィルムの冷却は70~130℃(冷却ロール温度)で徐冷することにより、得られる未延伸フィルム中になるべく多量の $\beta$ 品を生成させる。未延伸フィルムの $\beta$ 品は10%以上、望ましくは20%以上なければならぬ。この点は、通常の $\alpha$ 品アイソタクチックポリプロピレンからの溶融押出しフィルムの冷却の場合に、15~30℃で急冷して球晶の生成をおさえるのと大いに異なっている。

特開49-98478 (2)  
 $\beta$ 品アイソタクチックポリプロピレンは、六方晶系の結晶構造を有し、通常の単斜晶系の $\alpha$ 品アイソタクチックポリプロピレンに比べて融点が高い。 $\beta$ 品アイソタクチックポリプロピレンに関しては、R. J. サムエルズ、R. Y. イエー: J. POLYMER SCI. A-2, 10, 365 (1972)などの報文がある。またその製造方法としては、通常の方法で重合したポリプロピレンに特殊な結晶化核剤を添加する方法が知られており、たとえば特公昭47-31930号では、結晶化核剤としてキナクリドキノ<sup>1字挿</sup>ン、置換キナクリドキノ<sup>1字挿</sup>ンあるいはそれらの金属キレート化合物をポリプロピレンの重合に際して添加して $\beta$ 品ポリプロピレンが得られる。

本発明のフィルムの製造に用いる $\beta$ 品アイソタクチックポリプロピレンとは、結晶部分が主として上記のような $\beta$ 品構造のもの、あるいは $\beta$ 品構造をとり得る結晶性ポリプロピレンをいう。(  $\beta$ 品構造は溶融状態からの冷却条件により一時的に消失し、 $\alpha$ 品構造に変

$\beta$ 品を含有する未延伸フィルムを次いで $\beta$ 品を残しつつ熱延伸すると、前記のような空隙が発生し、表面の粗面化が起る。 $\beta$ 品は最終延伸フィルム中に少なくとも5%残存するように延伸条件を選ぶ必要がある。そのため延伸温度は100~145℃の間が適当であり、100℃以下では実用的延伸速度、すなわち100%/分~100,000%/分でフィルムが破断しやすく、また<sup>145</sup>℃以上では $\beta$ 品アイソ<sup>3字訂正</sup>タクチックポリプロピレンの結晶が融解してしまふためにフィルムは破断しやすい。延伸倍率は少なくとも1方向に6倍を越えない範囲である。1軸延伸においては6倍以下、2軸延伸においては縦横両方向にそれぞれ6倍以下である。延伸倍率が6倍を越えると、延伸によつて生成したフィルム内部の空隙が変形して潰れてしまふ、透明性が高くなり白度を要求する印刷紙としてはそのままでは使用し難い。

延伸方法はロール法、テンター法、インフ

レーション法のいずれでもよく、所望により1軸延伸、同時2軸延伸もしくは逐次2軸延伸をおこなう。

延伸によつて不透明化されたフィルムをβ晶アイソタクチックポリプロピレンの融点以上の温度で熱処理してもよい。熱処理によりβ晶アイソタクチックポリプロピレンのα晶アイソタクチックポリプロピレンへの変換が生じて、不透明性に変化はない。

以上のようにして得られる延伸フィルム、すなわち本発明のフィルムは内部に均一に分散された微細な空胞と表面に微細な凹凸を有する不透明なフィルムである。フィルムの空胞と凹凸の量は使用目的により決定される。これらは成形延伸条件を適当に選ぶことにより容易に変えることができるが、得られるフィルムの値は30%以上であることが望ましい。フィルムの値が30%以下では、鉛筆・インクなどで筆記した場合、その筆跡を鮮明に読み取ることができない。

★の用途を持つ不透明ポリプロピレン延伸フィルムが得られることにある。

なお本発明方法は、用途に応じて顔料を添加した着色ポリマーにも適用でき、また寸法安定性、表面硬度の向上、平坦度の向上、印刷性、描画性の向上のため熱処理、コロナ放電処理あるいは化学的後処理などを行なうことができる。

以下実施例により本発明を説明する。なお、実施例中の測定方法は下記の方法により行なつた。

#### 破断強伸度

ASTM-D882-64Tにより、20℃において測定した。

#### 値

ASTM-D1006-61により測定した。

#### 衝撃強度

東洋精機製作所製フィルムインパクトテストターを用いて20℃において測定した。

本発明のフィルムはその粗面が硬く、鉛筆・インク等で描画することができ、消しゴム等で消字しても表面の微細な凹凸などは潰れず、しかも再描画性が良い。また熱に対する寸法安定性も良い。さらに、フィルムの内部に多数の微細な空胞を有することによりインクの裏写りがなく従来の粗面フィルムでは行なうことが難しかつたオフセット印刷に充分適用可能である。

さらに本発明のフィルムは延伸が施されているため、引張強度、衝撃強度、耐折強度等の機械的強度や平面性に優れている。したがつて印刷用紙、トレーシングペーパーの他、テープ、ラベル、包装用フィルム、濾過膜等広汎な用途に使用することができる。

本発明方法はβ晶を含有するアイソタクチックポリプロピレン未延伸フィルムの成型時の冷却温度、延伸温度、延伸倍率等の条件を種々選択することにより、粗面化度あるいは光線透過率を自由に調節することができ、種

#### β晶含有率

パーキン・エルマー製差動走査熱量計(DSC)を用いて窒素雰囲気下で昇温速度20℃/分で昇温し、DSCサーモグラムのα晶ピーク(約165℃)およびβ晶ピーク(約152℃)の面積より下式によつて求めた。

$$\beta\text{晶含有率} = \frac{\beta\text{晶ピーク面積}}{\alpha\text{晶ピーク面積} + \beta\text{晶ピーク面積}} \times 100 (\%)$$

#### 粗面粒子径

顕微鏡写真による30点測定値

#### 実施例 1

γ-キナクリドン(0.05重量%含有するアイソタクチックポリプロピレン(熱ヘプタン抽出残分96%、メルトフローインデックス3.4)を265℃にて溶解し、T-ダイより113℃の冷却ロール上に押出し、厚さ約400μの表面に凹凸のない均一な未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムはX線回折の結果、β晶構造からなつていることが確認された。(β晶含有率70%)

次にこの未延伸フィルムを1250にて縦横両方向に5000%/分の速度で、それぞれ3倍ずつ同時2軸延伸して厚さ75μの2軸延伸フィルムを得た。

得られた延伸フィルムのβ晶含有率は10%であり、顕微鏡によつて観察したところ、フィルムの内部には均一に分散された空隙が存在し、表面は約30μの径の凹凸の粗面であつた。また、このフィルムの曇価は90%であり、破断強度10.8 kg/cm<sup>2</sup>、破断伸度150%、衝撃強度3.6 kg·cm/25μであつた。

この不透明白色のポリプロピレン延伸フィルムは、初期描画性、消字性、再描画性に優れていた。さらに、インクによる滲出しあるいは裏写りがなかつた。

#### 実施例 2

キナクリドンキノンを0.03重量%含有するアイソタクチックポリプロピレン(熱ヘプタン抽出分95.7%、メルトフローインデックス4.0)を2640にて溶融し、T-ダイ

より950の冷却ロール上に押出し、厚さ400μの未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムはX線回折の結果、β晶構造からな

つていることが確認された。(β晶含有率74%)

次にこの未延伸フィルムを1250にて縦横両方向に50,000%/分の速度で4倍延伸し、次いで横方向に5,000%/分の速度で5倍延伸した。

得られた延伸フィルムのβ晶含有率は6%であり、フィルム内部には均一に分散された空隙が多数存在し、表面には約30μの径の凹凸があつた。また、このフィルムの曇価は46%であり、縦方向破断強度は11.4 kg/cm<sup>2</sup>、縦方向破断伸度は115%、横方向破断強度20.7 kg/cm<sup>2</sup>、横方向破断伸度は49%、衝撃強度3.2 kg·cm/25μであつた。

#### 比較例 1

T-キナクリドンを0.05重量%含有するアイソタクチックポリプロピレン(熱ヘプタン抽出残分9.6%、メルトフローインデックス3.2)を2650にて溶融し、T-ダイより170の冷却ロール上に押出し、厚さ400

より950の冷却ロール上に押出し、厚さ400μの未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムはX線回折の結果、β晶構造からなつていることが確認された。(β晶含有率60%)

次に、この未延伸フィルムを1300にて10,000%/分の速度で縦方向に3倍延伸した。

得られた延伸フィルムのβ晶含有率は15%であり、フィルムの内部には均一に分散された直径0.5~2μの空隙が多数存在し、表面には約10~20μの径の凹凸が認められた。このフィルムの曇価は89%であつた。

#### 実施例 3

T-キナクリドンを0.05重量%含有するアイソタクチックポリプロピレン(熱ヘプタン抽出分9.6%、メルトフローインデックス3.2)を2650にて溶融し、T-ダイより1130の冷却ロール上に押出し、厚さ400μの未延伸フィルムを得た。得られた未延伸

1字添

フィルムはX線回折の結果、スメタチック構造にα晶構造が混合したものであり、β晶構造を含まないことが確認された。

次にこの未延伸フィルムを1250にて縦横両方向にそれぞれ5000%/分の速度で3倍ずつ同時2軸延伸した。

得られた延伸フィルムのβ晶含有率は0%であり、フィルム内部には空隙が存在せず、表面にも凹凸がなかつた。またこのフィルムの曇価は3%であつた。

#### 比較例 2

比較例1の未延伸フィルムを1500にて10分間熱処理したものは、X線回折によつてα晶構造であることが確認された。(β晶含有率0%)このフィルムを1450にて縦横両方向に5000%/分の速度で、それぞれ3倍同時2軸延伸したところ、表面に僅かな凹凸を有する透明なフィルムが得られた。

特許出願人

東洋紡織株式会社

前記以外の発明者

住所 シ ガケン オウ シ オン カタ タ ヲウ  
滋賀県大津市本藍田町 1300 番地の 1

氏名 ヨ ダ ケン タ ロウ  
依 田 賢 太 郎

住所 シ ガケン オウ シ オン カタ タ ヲウ  
滋賀県大津市本藍田町 1300 番地の 1

氏名 ナガ ノ ヒ コ イチ  
長 野 日 子 一

住所 アイ チ ケン イ マシ オ アダ コ ツ アダ マヘ  
愛知県犬山市大字木津字前畑 344 番地

氏名 マシ ノ ヤス オキ  
吉 野 安 臣

**DERWENT-ACC-NO:** 1975-38230W**DERWENT-WEEK:** 198046*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Opaque polypropylene stretched  
films prepd. by stretching  
extruded isotactic polypropylene  
film

**PATENT-ASSIGNEE:** TOYOBO LTD[TOYM]**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 49098478 A	September 18, 1974	JA
JP 80040411 B	October 17, 1980	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL- DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 49098478A	N/A	1973JP- 005374	January 9, 1973

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C08J9/00 20060101
CIPS	B29C49/00 20060101
CIPS	B29C55/00 20060101
CIPS	B29C55/02 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 49098478 A

**BASIC-ABSTRACT:**

Coarse-surfaced, opaque polypropylene film (haze value ?30%) contg. uniformly dispersed micropores and ?5% beta-crystal modification was obtd. by stretching an extruded isotactic polypropylene (I) film ?600% at 100-45 degrees. In an example, (I) contg. 0.05% gamma-quinacridone was extruded to a 400mu thick smooth surfaced film beta modification content 75% which was simultaneously biaxially stretched 300% each at 125 degrees to give opaque film with beta modification content 10%, haze value 90%, tensile strength 10.0 kg./mm<sup>2</sup>, elongation 150%, and impact strength 3.6 kg.-cm/25mu.

**TITLE-TERMS:** OPAQUE POLYPROPYLENE STRETCH FILM  
PREPARATION EXTRUDE ISOTACTIC

**DERWENT-CLASS:** A17 A32

**CPI-CODES:** A04-G03C; A09-A02; A11-B02A; A11-B07A;

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Multipunch Codes:** 02& 03& 03- 041 046 050 415 435  
447 450 494 516 523 551 556 567  
573 575 577 586 596 597 602 688